ÜBER DIE KONSTITUTION DER MERCURIERUNGS-PRODUKTE VON ACETYLENEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

KGL. BAYER. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT AM 13. MÄRZ 1913

VON

JULIUS HAAS

AUS

NÜRNBERG.

AGAD.
LOOD.BAT.
BIBL.

WÜRZBURG

BUCHDRUCKEREI FRANZ STAUDENRAUS

1913

Referent:

Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Eduard Buchner.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549801_0151

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Institut der Kgl. Universität Würzburg vom Wintersemester 1911/12 bis Wintersemester 1912/13 einschliesslich ausgeführt.

Gerne erfülle ich die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. W. Manchot, auf dessen Veranlassung diese Arbeit ausgeführt wurde, für die liebenswürdige Unterstützung und Förderung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Inhaltsverzeichnis.

A. Theoretischer Teil.

	Seite
Einleitung	9
Frühere Arbeiten von Manchot über Acetylene	9
Arbeiten von K. A. Hofmann, H. Biltz und Mumm	10
Arbeiten von Makowka	11
Aufstellung des Themas	11
Einwirkungsprodukt von Phenylacethylen auf Quecksilberchlorid	12
Eigenschaften dieses Produktes	13
Konstitution dieser Verbindung	13
Spaltung mit Salzsäure	13
Verhalten gegen Brom	13
Entstehung aus Phenylacetylenquecksilber	14
Einwirkung von Quecksilberbromid auf Phenylacetylen	14
Spaltung und Konstitution dieser Verbindung	15
Einwirkungsprodukt von Acetylen auf Quecksilberchlorid	16
Quecksilberoxydulgehalt dieser Verbindung	17
Spaltung dieser Verbindung	18
Entstehung aus Acetylenquecksilber	18
Einwirkungsprodukt von Acetylen auf Quecksilberbromid	19
Verschiedenes Verhalten der Acetylene bei der Wasseraddition	20
Piperonylacetylen	20
Erklärung der Kutscheroffschen Reaktion	20
Schlussfolgerungen bzl. der Mercurierungserscheinungen	21
Verhalten der Eisensalze gegen Acetylen und Äthylen	22
Nachprüfung der Versuche von Kachler	23
Nachprüfung der Versuche von Chojnacki	24

B. Experimenteller Teil.

1. Versuche mit Phenylacetylen.

Darstellung des Phenylacethylens 25
Eigenschaften des Phenylacetylens 26
Einwirkung von Quecksilberchlorid auf Phenylacetylen 26
Analyse des Produktes 27
Eigenschaften des Produktes 33
Bestimmung der bei der Einwirkung von Quecksilberchlorid auf Phenylacetylen frei werdenden Salzsäure . . 34
Spaltung des Produktes 35
Verschiedener Verlauf der Spaltung 36
Einwirkung von Quecksilberchlorid auf Phenylacetylenquecksilber 37
Eigenschaften des Produktes 38
Einwirkung von Brom auf das Mercurierungsprodukt von Phenylacetylen 39
Einwirkung von Phenylacetylen auf Quecksilberbromid . 40
Zusammensetzung des Produktes 42
Eigenschaften des Produktes 42
Kriterien der Reinheit 43
Spaltung des Produktes 45
Einwirkung von Brom auf dieses Produkt 47
Einwirkung von Jod auf dieses Produkt 48

2. Versuche mit Piperonylacetylen.

Darstellung von Piperonylacetylen 48
Eigenschaften des Piperonylacetylens 49
Einwirkung von Quecksilberchlorid auf Piperonylacetylen . 49
Einwirkung von Salzsäure auf Piperonylacetylen . . 50

3. Versuche mit Acetylen.

Einwirkung von Acetylen auf Quecksilberchlorid . . 51
Analyse des Produktes 51
Oxydulgehalt des Produktes 52
Eigenschaften des Produktes 52
Einwirkung von Acetylenquecksilber auf Quecksilberchlorid 52
Einwirkung von Acetylen auf Quecksilberbromid . . 54
Einwirkung von Acetylen auf Eisensalze 54
Einwirkung von Äthylen auf Eisensalze 55
Versuche Chojnackis 55
Untersuchung von Kachlers „Äthyleneisenchlorür“ . 55

Theoretischer Teil.

Bekanntlich haben die Acetylene die Eigenschaft, dass die an die Acetylenkohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffe durch Metall ersetzbar sind. Die Silber- und Cuprosalze dieser Art sind schon seit langem bekannt. Ausserdem geben die Acetylene mit Metallsalzen aber auch Verbindungen, die von den eben erwähnten metallsubstituierten Acetylenen vollständig verschieden sind und sich als Anlagerungsprodukte charakterisieren.

Vor kurzem hat Manchot mit seinen Mitarbeitern Withers und Oltrogge[1]) Versuche über Anlagerungsprodukte der Acetylene angestellt und gefunden, dass Acetylen und Kupferchlorür sich primär mit je einem Molekül aneinanderlagern nach der Gleichung:

$$CuCl + C_2H_2 = CuCl.C_2H_2.$$

An diesen durch seine Einfachheit charakterisierten Vorgang schliessen sich dann verschiedene secundäre Prozesse an, die zu einem komplizierten Gesamtbild der Erscheinungen führen. So entsteht z. B. bei der Einwirkung des Acetylens auf Kupferchlorür bei Gegenwart von Wasser die Verbindung:

$$C_2Cu_2.CuCl.H_2O,$$

in der sich ausser angelagertem Kupferchlorür auch

[1]) Lieb, Ann. **387**, 257.

noch direkt an Kohlenstoff gebundenes Kupfer befindet. Dieses komplizierte Zusammenspiel der Prozesse konnte jedoch durch Zerlegung in die einzelnen Phasen vollständig aufgeklärt werden.

Ausser der Reaktion mit Cuprosalzen ist für die Acetylene auch besonders die Leichtigkeit, mit der sie auf Quecksilbersalze einwirken, charakteristisch.

Für die Untersuchung der primären Vorgänge zwischen Acetylenen und Metallsalzen schienen diese Reaktionen jedoch zuerst zu kompliziert, weshalb Manchot vorerst seine Aufmerksamkeit dem eben erwähnten Verhalten von Kupferchlorür gegen Acetylene zuwandte.

Man muss nämlich aus den vorhandenen Angaben[1]) schliessen, dass die Einwirkung von Quecksilbersalzen auf Acetylene zu komplizierten Produkten führt, die überhaupt nicht mehr als Derivate des Acetylens angesehen werden können.

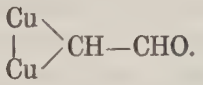
So haben z. B. K. A. Hofmann, sowie H. Biltz und Mumm das Einwirkungsprodukt von Quecksilberchlorid auf Acetylen als Trichlormercuriacetaldehyd $(HgCl)_3C—CHO$ gedeutet.

Es erscheint aber wenig einleuchtend, dass die Reaktion zwischen Quecksilbersalzen und Acetylenen prinzipiell ganz anders verlaufen sollte, als die zwischen Cuprosalzen und Acetylenen. Umgekehrt sind von anderer Seite[2]) die eben erwähnten Angaben

[1]) Kutscheroff, Ber. d. d. chem. Ges. **14**, 1539 (1881); **17**, 13 (1884). — Keiser, Amer. chem. Journ. **15**, 537 (1893). — Erdmann und Köthner, Zeitschr. anorg. Chem. **18**, 54 (1898). — H. Biltz und Mumm, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 4417 (1904); **38**, 133, (1905). — K. A. Hofmann. Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 2217 (1898); **31**, 2785 (1898); **32**, 874 (1899); **37**, 4459 (1904). Makowka, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 824 (1908).

[2]) Makowka, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 824 (1908).

über die Quecksilberverbindungen des Acetylens benützt worden, um die damals noch dunkle Konstitution der Cuproverbindungen des Acetylens zu erklären. Makowka erhielt aus Acetylen und Kupferchlorür eine Verbindung, die bei der Spaltung mit starken Säuren oder Basen wieder Acetylen zurückliefert, bei der Behandlung mit Wasserstoffsuperoxyd aber Acetaldehyd gibt. Makowka gibt nun dieser Cuproacetylenverbindung nach dem Vorgehen von K. A. Hofmann und H. Biltz und Mumm die Aldehydformel



Wenn aber die konsequente Anwendung der erwähnten Konstitutionsformeln für die Quecksilberverbindungen des Acetylens solche Folgerungen nach sich zieht, so heisst das eigentlich diese Theorie ad absurdum führen. Denn da die Kupferacetylenverbindung von Makowka bei der Spaltung wieder Acetylen liefert, kann es gar keinem Zweifel unterliegen, dass sie noch eine echte Acetylenverbindung ist.

Da nun die Versuche von Manchot, Withers und Oltrogge gezeigt haben, dass die Verhältnisse beim Acetylen selbst ziemlich kompliziert liegen, während bei den phenylierten Acetylenen der Reaktionsverlauf ein einfacherer ist, so habe ich auf Veranlassung von Herrn Professor Manchot die Einwirkung von Phenylacetylen auf Quecksilbersalze untersucht, was um so leichter möglich war, als das Phenylacetylen in der von Manchot und Withers angegebenen Modifikation[1]) der Nef'schen Dar-

[1]) Lieb. Ann. **387**, 278 (1911).

stellungsweise[1]) ein leicht zugänglicher Körper ist. Auf Grund der hiebei gemachten Erfahrungen konnte ich dann auch dem Reaktionsverlauf zwischen dem Acetylen selbst und Quecksilbersalzen näher treten.

Wie gleich voraus bemerkt sei, hat sich bei diesen Versuchen ergeben, dass von einer prinzipiellen Verschiedenheit der Vorgänge zwischen Mercurisalzen und Acetylenen einerseits und derjenigen zwischen Cuprosalzen und Acetylenen andererseits nicht die Rede sein kann. Es zeigte sich vielmehr, dass die von K. A. Hofmann und H. Biltz und Mumm gegebene Interpretation des Reaktionsvorganges nicht richtig ist und durch eine andere ersetzt werden muss.

Bringt man Phenylacetylen in eine Lösung von Mercurichlorid, so entsteht zuerst eine milchige Emulsion, die aber bald, besonders beim Erwärmen ein krystallinisches Produkt ausscheidet. Dieser krystallisierte Körper entsteht aber nur, wenn man einen Überschuss von Mercurichlorid zur Anwendung bringt, während bei einem Überschuss von Phenylacetylen sich die milchige Emulsion als schweres, gelbes Öl zu Boden setzt und sich auch bei langem Erwärmen nicht in den festen Körper umwandelt.

Die Analyse des mit einem Überschuss von Mercurichlorid erhaltenen Körpers führte zu der Bruttoformel:

$$C_{16}H_{11}Hg_5Cl_5O_2 \text{ oder } C_{16}H_{13}Hg_5Cl_5O_3.$$

Bei der Bildung dieses Produktes wird Salzsäure abgespalten. Die titrimetrische Bestimmung dieser Salzsäure ergab, dass auf 1 Molekül Phenylacetylen $2\,^1/_2$ Moleküle HCl frei werden. Man sieht, dass die Analyse des Reaktionsproduktes und die Verfolgung der Salzsäureabspaltung übereinstimmende Resultate ergeben.

[1]) Nef, Lieb, Ann. **308**, 266 (1899).

Die Substanz enthält das Quecksilber sehr fest gebunden. Sie gibt weder mit Natronlauge noch mit Ammoniak Quecksilberreaktion, nur Schwefelammonium scheidet sofort schwarzes Quecksilbersulfid ab. Mit Salzsäure im Reagenzglas erwärmt, löst sich die Substanz und man bemerkt deutlich das Auftreten von Acetophenon.

Was nun die Konstitution dieser Verbindung anlangt, so liegt es zunächst nahe, auf sie die Theorie anzuwenden, welche H. Biltz und Mumm für das Einwirkungsprodukt von Acetylen auf Quecksilberchlorid aufgestellt haben. Hiernach hätte man ein Trichlormercuriacetophenon

$$C_6H_5—CO_5—C(HgCl)_3$$

zu erwarten. Hierauf weist das Auftreten von Acetophenon bei der Zerlegung mit Salzsäure hin, und auch das Atomverhältnis von Quecksilber und Chlor ist, wie es eine solche Formel verlangen würde, 1:1. Dagegen ist das Verhältnis zwischen Acetylen und Quecksilber nicht 1:3, sondern $1:2^1/_2$.

Eine Entscheidung, ob ein mercuriertes Keton oder eine echte Acetylenverbindung vorliegt, konnte durch eine sorgfältige Prüfung der Spaltungsprodukte gewonnen werden.

Zerlegt man den Körper nämlich mit Salzsäure, so erhält man neben Acetophenon auch reichliche Mengen von Phenylacetylen zurück, wofern man dafür Sorge trägt, dass das Acetylen sofort aus dem Reaktionsgemisch durch Abtreiben mit Wasserdampf entfernt wird.

Auch in ihrem Verhalten gegen Brom erweist sich die Verbindung als ungesättigt. Eine genaue Bestimmung des addierten Broms ist nicht ausführbar, da nach einiger Zeit auch Substitution stattfindet, wie aus dem Auftreten von Bromwasserstoff hervorgeht.

Dies wie auch das Verhalten bei der Spaltung stellt ausser allen Zweifel, dass die Verbindung nicht ein „mercuriertes Keton", sondern ein Anlagerungsprodukt von Quecksilberoxychlorid an Phenylacetylen oder aber an Phenylacetylenquecksilber $(C_6H_5C \equiv C)_2Hg$ ist.

Für die Verbindung kommen also die folgenden beiden Konstitutionsformeln in Betracht:

I.

$$(C_6H_5C \equiv CH)_2 \,.\, 2\,HgCl_2 \,.\, 2\,HgO \,.\, Hg{<}^{Cl}_{OH}$$

II.

$$(C_6H_5C \equiv C)_2Hg \,.\, 2\,HgCl_2 \,.\, HgO \,.\, Hg{<}^{Cl}_{OH}$$

Nach Formel II würde ein Teil des Quecksilbers am Kohlenstoff in Form des normalen Acetylensalzes gebunden sein.

Um eine Auswahl zwischen den Konstitutionsmöglichkeiten I und II zu treffen, habe ich geprüft, ob dasselbe Produkt wie oben auch durch Einwirkung von Quecksilberchlorid auf Phenylacetylenquecksilber entsteht. Ich brachte das nach Nef[1]) dargestellte Phenylacetylenquecksilber $(C_6H_5C \equiv C)_2Hg$ mit Quecksilberchlorid in Reaktion, und erhielt ein Produkt, welches in seiner Zusammensetzung und allen seinen Eigenschaften mit dem aus Phenylacetylen und Quecksilberchlorid erhaltenen identisch ist. Hiernach ist die Konstitutionsformel II bewiesen. Die Verbindung ist also kein mercuriertes Keton, sondern eine echte Acetylenverbindung.

Um weiteres Material zur Prüfung dieser Schlussfolgerung zu gewinnen, habe ich ferner die Einwirkung von Quecksilberbromid auf Phenylacetylen untersucht.

[1]) Lieb. Ann. **308**, 299.

Gibt man Phenylacetylen in eine Lösung von überschüssigen Queksilberbromid, so beobachtet man dieselben Erscheinungen, wie bei der Einwirkung von Quecksilberchlorid auf Phenylacetylen.

Auch hier tritt zuerst ein milchiges Produkt auf, das besonders beim Erwärmen rasch einen krystallisierten Körper abscheidet.

Diese Verbindung ist ebenfalls gegen Natronlauge und Ammoniak beständig und gibt mit Schwefelammonium Quecksilberreaktion. Die Analyse führte zu der Bruttoformel:

$$C_{16}H_{10}Hg_4Br_4O \text{ oder } C_8H_6Hg_2Br_2O.$$

Auch diese Substanz enthält zwar Quecksilber und Halogen im Verhältnis 1:1, aber das Verhältnis von Acetylen zu Quecksilber ist nicht 1:3, wie bei einem mercurierten Keton $C_6H_5COC(HgBr)_3$, sondern 1:2.

Bei der Spaltung mit Salzsäure unter den gleichen Bedingungen wie bei der Chlorverbindung ausgeführt, entsteht neben viel Acetophenon eine beträchtliche Menge Phenylacetylen. Es liegt also auch hier kein mercuriertes Keton, sondern ein echtes Acetylenderivat vor, d. h. eine Anlagerungsverbindung von Quecksilberbromid und Quecksilberoxyd an Acetylen.

Es ist hier zu entscheiden zwischen den Konstitutionsformeln:

I.

$$C_6H_5C \equiv CH \,.\, HgBr_2 \,.\, HgO.$$

II.

$$(C_6H_5C \equiv C)_2Hg \,.\, 2\, HgBr_2 \,.\, HgO.$$

Aus denselben Gründen wie oben bei der Chlorverbindung ist auch hier die Formel II als die richtige anzusehen.

Der Vergleich zwischen den Einwirkungsprodukten von Quecksilberchlorid und Quecksilberbromid auf Phenylacetylen ist noch nach einer anderen Richtung hin von Interesse. Man erkennt, dass die beiden Verbindungen, obgleich ihr chemisches Verhalten übereinstimmt, dennoch nicht genau analoge Zusammensetzung haben. Bei mercurierten Ketonen:

$$C_6H_5 . CO . C(HgCl)_3$$

einerseits und

$$C_6H_5 . CO . C(HgBr)_3$$

andrerseits wäre dies vollständig unverständlich. Dagegen ist es durchaus nicht auffallend, dass echte Acetylenverbindungen dieser Art, d. h. Anlagerungsverbindungen, von einem Spezialfall zum andern wechselnde Zusammensetzung haben. Die Theorie dieser Anlagerungsverbindungen ist noch in den ersten Anfängen, sodass es jetzt noch unmöglich ist vorauszusehen, wie diese Körper in jedem einzelnen Fall zusammengesetzt sein werden.

Es war natürlich von Interesse, mit den am Phenylacetylen gewonnenen Erfahrungen an das Verhalten des Acetylens selbst gegen Quecksilbersalze heranzugehen.

Man kann schon von vornherein sagen, dass es nicht wahrscheinlich ist, dass das Acetylen selbst prinzipiell ganz anders auf Quecksilbersalze einwirkt als das Phenylacetylen welches durchaus das Verhalten eines normalen Acetylens zeigt. Schon deshalb ist die Deutung des Einwirkungsproduktes als Trichlormercuriacetaldehyd stark in Zweifel zu ziehen.

Ich habe genau nach der Vorschrift von H. Biltz und Mumm[1]) das Einwirkungsprodukt von Queck-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 4419.

silberchlorid auf Acetylen dargestellt und mich durch die Bestimmung des Quecksilbers überzeugt, dass ich ein mit dem dort beschriebenen identisches Präparat in Händen hatte. Es war mir aber nie möglich, ein Präparat zu erhalten, welches neben Quecksilber in der Oxydform nicht auch solches in der Oxydulform enthielt. Übergiesst man die Substanz nämlich mit Natronlauge oder Ammoniak, so erhält man sofort schwarze Mercurofällung. Ferner löst sie sich beim Kochen mit verdünnter Salzsäure nur zum Teil auf. Filtriert man, so gibt das Filtrat reine Mercurifällungen, während der Rückstand mit Natronlauge und Ammoniak sofort schwarz wird. Dieser Umstand ist weder in der Arbeit von Keiser, noch in der von H. Biltz und Mumm erwähnt.

Es ist klar, dass derselbe schon für sich allein die Formulierung als Trichlormercuriacetaldehyd

$$(HgCl)_3C.CHO$$

unmöglich macht, weil diese verlangt, dass das ganze Quecksilber in der Oxydform gebunden ist, was durch den Versuch widerlegt wird. Eine Andeutung dafür, dass auch H. Biltz und Mumm bei der Zersetzung ihrer Substanz zuerst Calomel bekamen, glaube ich übrigens aus der Bemerkung entnehmen zu dürfen, dass sie die Substanz, um sie zum Zwecke der Quecksilberbestimmung in Lösung zu bringen, „stundenlang“ mit Chlorwasserstoffsäure kochten. Tatsächlich lässt sich die Substanz bei Anwendung von Salzsäure allein erst durch sehr langes Kochen vollständig in Lösung bringen. Ich habe diesen Übelstand dadurch beseitigt, dass ich bei der Quecksilberanalyse die Substanz erst mit Chlorwasser übergoss und dann mit conc. Salzsäure versetzte, wodurch sehr rasch eine vollständige Lösung erzielt wurde.

Bei der Spaltung der Substanz mit Salzsäure lässt sich neben dem entstehenden Aldehyd allerdings kein Acetylen nachweisen, obgleich im ersten Moment der Zersetzung Spuren von Acetylen durch den Geruch deutlich wahrzunehmen sind. Es kann dies aber natürlich nicht als Beweis gegen die Auffassung als echte Acetylenverbindung ins Feld geführt werden, da es nur beweist, dass die Umwandlung des primär entstehenden Acetylens zum Aldehyd eben so schnell vor sich geht, dass das Acetylen nicht zu fassen ist. Denn wenn man die Substanz statt mit Salzsäure mit Schwefelammonium zerlegt, so treten neben den Umwandlungsprodukten des Aldehyds deutliche Mengen von Acetylen auf.

Für die Aufklärung der Zusammensetzung der besprochenen Verbindung ist es wichtig, dass man sie auch erhält, wenn man das von Keiser beschriebene normale Quecksilbersalz des Acetylens mit überschüssiger Sublimatlösung zusammenbringt. Die Identität des hiebei entstehenden Produktes mit dem Einwirkungsprodukt von Acetylen auf Quecksilberchlorid habe ich durch die Bestimmung des Quecksilbers nachgewiesen.

Hieraus erklärt sich übrigens auch, warum es gar nicht möglich ist, eine von Quecksilberoxydul freie Substanz zu erhalten. Man braucht nämlich Acetylenquecksilber nur ein paar Minuten mit Quecksilberchloridlösung zu schütteln, um in dem abfiltrierten Niederschlag sofort Quecksilberoxydul in reichlicher Menge nachweisen zu können.

Eine weitere Bestätigung aller dieser Beobachtungen und Schlussfolgerungen habe ich durch die Prüfung des Verhaltens von Acetylen gegen Quecksilberbromid erbracht. Leitet man Acetylen in eine Lösung von Quecksilberbromid, so erhält man eine Substanz von ganz ähnlichen Eigenschaften, wie wenn man von Quecksilberchlorid ausgeht. Auch hier liess sich niemals ein von Quecksilberoxydul freies Produkt erhalten. Ebenso liess sich leicht erkennen, dass beim Zusammenbringen von Acetylenquecksilber mit Quecksilberbromid Reduktion stattfindet, d. h. ein oxydulhaltiges Produkt entsteht. Die auf letzterem Wege einerseits und direkt aus Acetylen andererseits erhaltenen Verbindungen verhalten sich auch im übrigen gleich. Mit Salzsäure geben sie reichliche Mengen Aldehyd, bei der Zersetzung mit Schwefelammonium lässt sich neben Aldehyd, bezw. seinen Umwandlungsprodukten deutlich Acetylen bemerken.

Fasst man diese Tatsachen zusammen, so ergibt sich, dass auch das Einwirkungsprodukt des Acetylens auf Mercurichlorid oder Mercuribromid ein Anlagerungsprodukt nach Art der bei den Verbindungen des Phenylacetylens besprochenen vorstellt, ohne dass es dieser natürlich genau analog zusammengesetzt zu sein braucht.

Zieht man den Gehalt an Mercurosalz, sowie die Bildung aus dem Acetylenquecksilber in Betracht, so folgt daraus als wahrscheinlichste Formel:

$$\begin{matrix} C \\ \| \\ C \end{matrix}\!\!>\!Hg \,.\, HgCl_2\, HgCl + H_2O$$

In der Bruttoformel weicht diese Formulierung von der Biltz'schen nur um 1 Wasserstoff ab, was in den Analysen natürlich nicht zum Ausdruck kommen kann.

Spezielle Verhältnisse treten also hier nur insofern ein, als das Acetylen, wie ja auch in anderen Fällen zugleich reduzierend wirkt.

Offenbar handelt es sich bei der verschiedenen Fähigkeit der Acetylene Wasser aufzunehmen und in Aldehyd bezw. in Ketone überzugehen, nur um Unterschiede in der Geschwindigkeit dieser Wasseraddition. Besonders deutlich zeigt dies ein Vergleich von Phenylacetylen mit Piperonylacetylen

$$CH_2<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>C_6H_3C \equiv CH.$$

Phenylacetylen lässt sich durch Wasser allein kaum und bei Gegenwart von Salzsäure nur schwierig und langsam in Acetophenon umwandeln. Kocht man dagegen Piperonylacetylen nur ganz kurze Zeit mit Salzsäure, so fällt beim Erkalten eine reichliche Menge von Krystallen des Acetopiperons

$$CH_2<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>C_6H_3—CO—CH_3.$$

aus, und es lässt sich unverändertes Acetylen gar nicht oder kaum noch nachweisen. Dieser letztere Versuch zeigt also in besonders drastischer Weise, dass die Neigung der Acetylene, Wasser anzulagern, nur eine graduell verschiedene ist. Dabei ist natürlich leicht einzusehen, dass bei der Zersetzung der Quecksilberchloridverbindung des Acetylens das im Molekül schon gebundene Wasser den Übergang des primär zurückgebildeten Acetylens zu Aldehyd ausserordentlich beschleunigen wird, sodass es nicht wundernehmen darf, wenn man das entstehende Acetylen nicht fassen kann.

Damit findet die von Kutscheroff aufgefundene Reaktion der Bildung von Acetaldehyd aus Acetylen

und von Ketonen aus substituierten Acetylenen, die ja dadurch ein erhebliches Interesse besitzt, dass sie einen verhältnismässig einfachen Übergang vom Kohlenstoff zu komplizierten organischen Verbindungen darstellt, ihre Aufklärung.

Die Resultate dieser Versuche haben jedoch für die Chemie der organischen „mercurierten" Verbindungen ein noch weiter gehendes Interesse. Man hat sich in den letzten Jahren daran gewöhnt, die Mercurierung von organischen Verbindungen, d. h. den Ersatz von Wasserstoff durch Quecksilber für eine sehr leicht erfolgende Reaktion anzusehen. Aus dem Verhalten der oben beschriebenen Quecksilberverbindungen ist nun ersichtlich, dass Quecksilber sehr fest in komplexer Form, d. h. unter Versagen der normalen Quecksilberreaktionen gebunden sein kann, ohne dass es direkt an Kohlenstoff, d. h. als Substituent von Wasserstoffatomen gebunden zu sein braucht. Weiter ergibt sich, dass es nicht zulässig ist, aus der Natur der quecksilberfreien Spaltungsprodukte solcher mercurierter Verbindungen zu schliessen, dass erstere in mercurierter Form schon in der mercurierten Verbindung präexistieren. Ohne dass die Existenz von Alkylquecksilberhalogenverbindungen überhaupt bestritten werden soll, erhebt sich doch die Frage, ob nicht unter den zahlreichen mercurierten Verbindungen, die man kennt, sich manche finden dürften, welche die Konstitution von Anlagerungsverbindungen nach Art der oben beschriebenen besitzen.

Die hier in Betracht kommenden Möglichkeiten geben nämlich in den Prozentzahlen gegenüber den Formeln mit Quecksilber-Kohlenstoffbindung häufig so geringe Abweichungen, dass durch die Analyse allein eine Entscheidung nicht getroffen werden kann.

Die Halogenverbindungen des Quecksilbers besitzen offenbar ein enormes Anlagerungsvermögen gegenüber zahllosen Substanzen und diese Mannigfaltigkeit wird noch bedeutend erhöht dadurch, dass auch den Quecksilberoxychloriden, wie aus den vorstehenden Versuchen hervorgeht, ein solches hervorragendes Anlagerungsvermögen zukommt.

Prof. Manchot war zu den Versuchen über die Kupfer- und Quecksilbersalzverbindungen des Acetylens dadurch gelangt, dass er das Verhalten des Acetylens gegen Metallsalze vergleichen wollte mit dem des Stickoxyds, Kohlenoxyds und Äthylens, Arbeiten bei denen das Verhalten von Eisenverbindungen gegen Stickoxyd den Ausgangspunkt bildete. Es lag nahe, beim Acetylen angelangt, wieder zum Eisen zurückzukehren, d. h. das Verhalten von Eisensalzen gegen Acetylen zu prüfen. Ich konnte jedoch keine Reaktion von Acetylen und Eisensalzen beobachten. Umso auffallender ist, dass nach Literaturangaben das noch weniger ungesättigte Äthylen verhältnismässig beständige Verbindungen mit Eisenchlorür und -bromür bilden soll. Ich konnte eine Anlagerung von Äthylen an Eisensalze ebensowenig beobachten, wie von Acetylen, und nach den Versuchen von Manchot und seinen Mitarbeitern Merry und Woringer[1]) war anzunehmen, dass Verbindungen von Eisensalzen mit Acetylen und Äthylen noch zersetzlicher und daher noch schwerer zugänglich sein müssen, als Verbindungen von Eisensalzen mit Kohlenoxyd. Mit diesen Erfahrungen ist eine Angabe von Kachler[2]) über ein von ihm dargestelltes Äthyleneisenchlorür

$$C_2H_4FeCl_2 + 2\,H_2O$$

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 2869 (1912).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **2**, 510 (1869).

unvereinbar, und es war umsomehr von Interesse, ihre Richtigkeit nachzuprüfen, als sie auch in Beilsteins Handbuch Aufnahme gefunden hat und gelegentlich auch auf die Existenz dieser Verbindung hingewiesen wurde.[1]) Offenbar sind diese Angaben niemals nachgeprüft worden.

Kachler erhitzte Eisenchlorid mit Äther und Phosphor im Bombenrohr mehrere Stunden auf 100° und erhielt hiebei eine in Nadeln krystallisierte etwas grau gefärbte Substanz. Ich stellte den Körper nach seiner Vorschrift her und fand bei der Analyse, dass zwar der Chlorgehalt ungefähr den von Kachlers Formel $C_2H_4FeCl_2 + 2\,H_2O$ verlangten Wert 37,16% zeigt, dass die Substanz aber statt der berechneten 12,58% Kohlenstoff nur 2—3% tatsächlich enthält. Auch die für Eisen gefundenen Werte sind um ungefähr 5% höher als nach der Formel $C_2H_4FeCl_2 + 2\,H_2O$ zu erwarten ist.

Beim vorsichtigen Erhitzen der Substanz konnte ich in einwandfreier Weise als Spaltungsprodukt neben Salzsäure Äther nachweisen. Diese Tatsache lässt keinen Zweifel zu, dass hier nicht eine Äthylenverbindung des Eisenchlorürs, sondern ein Ätheradditionsprodukt vorliegt, das infolge seiner Unbeständigkeit sehr leicht zerfällt, weshalb auch die Kohlenstoffbestimmungen verschiedener Präparate stark von einander abweichen. Dem entspricht auch das äusserliche Verhalten der Substanz. Man erhält zwar, wie Kachler angibt, ein schön krystallisiertes Produkt, aber die Krystalle sind nach kurzem Liegen an der Luft blind, und man erkennt unter dem Mi-

[1]) Hofmann und Sand, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 1341 (1900). Werner „Neuere Anschauungen" (1909) S. 170.

kroskop Auswüchse, Erscheinungen, die auf bald eintretende Zersetzung hinweisen.

Die Angabe Kachlers, dass bei der Zersetzung der Substanz ein mit grüner Flamme brennendes Gas entweicht, erklärt sich leicht dadurch, dass Ätherdampf mit etwas Chlorwasserstoff gemischt tatsächlich mit grüner Flamme brennt. Auch scheint bei starkem Erhitzen der Substanz aus Äther und Chlorwasserstoff etwas Chloräthyl zu entstehen.

Eine weitere Angabe von Chojnacki[1]) besagt, dass durch Einwirkung von Äthylen auf eine wässerige Lösung von Eisenbromür ein der Formel Kachlers entsprechendes Äthyleneisenbromür $C_2H_4 Fe Br_2 + 2 H_2O$ entstehe, welches er durch Eindampfen der mit Äthylen gesättigten wässerigen Lösung isolierte. Ich konnte dieses durchaus nicht bestätigen, vielmehr beobachtete ich, dass Äthylen mit Eisenbromür in wässeriger Lösung nicht reagiert. Übrigens ist es auch ganz unwahrscheinlich, dass eine solche Äthylenverbindung des Eisenbromürs, wenn sie enstanden wäre, das von Chojnacki angewandte Isolierungsverfahren ausgehalten hätte. Die von ihm beobachtete starke Absorption von Äthylen dürfte lediglich auf die grosse Löslichkeit des Äthylens in Wasser zurückzuführen sein.

[1]) Z. f. Chem. 1870, 419, vergl. Beilstein I, 113.

Experimenteller Teil.

Versuche mit Phenylacetylen.

Darstellung von Phenylacetylen.

Das zu den nachstehenden Versuchen benützte Phenylacetylen wurde nach Nef[1]) unter Benutzung der von Manchot[2]) angegebenen Modifikation, wie folgt, dargestellt.

100 g Zimtsäure wurden in 350 ccm heissen Chloroforms gelöst, und unter guter Kühlung und kräftigem Schütteln 34 ccm Brom in 60 ccm Chloroform rasch eingetragen. Nach einigem Stehen wurde das ausgeschiedene Dibromid filtriert, mit Chloroform gewaschen und scharf abgesaugt. Ausbeute 148 g. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbad abdestilliert, wobei noch 45 g weniger reines Produkt resultierten, die aber zur weiteren Verarbeitung sich als wohl verwendbar erwiesen.

150 g Zimtsäuredibromid mit 855 ccm 10 %iger Sodalösung 1 Stunde lang in kochendem Wasser erhitzt, gaben 52 g ω-Bromstyrol, das im Scheidetrichter abgehoben und mit Chlorcalcium getrocknet wurde.

150 g ω-Bromstyrol wurden mit 135 g absol. Alkohol und 150 g Ätzkali 3 Stunden am Rückfluss-

[1]) Lieb. Ann. **308**, 266.
[2]) Lieb. Ann. **387**, 278.

kühler auf 120° erhitzt, das Reaktionsgemisch in kaltes Wasser gegeben, mit Äther extrahiert und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand der Vakuumdestillation unterworfen. Bei 14—16 mm Druck gingen bei 49 bis 55° 43 g Phenylacetylen über. Auf die angewandte Zimtsäure berechnet beträgt die Ausbeute an Phenylacetylen 27,5% der Theorie.

Da der Schmelzpunkt des Phenylacetylens in der Literatur noch nicht angegeben ist, wurde er an einer frisch destillierten Probe, die innerhalb eines Grades überging (49—50° bei 14 mm Druck) geprüft. Das Schmelzpunktsröhrchen wurde an einem Kältethermometer befestigt und in ein Alkoholbad gebracht, das im Acetonkohlensäuregemisch auf — 80° abgekühlt wurde.

Bei langsamer Erwärmung fängt das feste Phenylacetylen bei —48° an zu erweichen, ist bei —43° vollständig zu einer milchigen Flüssigkeit geschmolzen, die bei — 40° klar wird.

Einwirkung von Quecksilberchlorid auf Phenylacetylen.

Gibt man Phenylacethylen in eine Lösung von Quecksilberchlorid, so beobachtet man sofort eine weisse, milchige Trübung, die besonders beim Erwärmen rasch einen weissen, krystallinischen Niederschlag ausscheidet. Nach längerer Zeit setzt sich das ganze Reaktionsprodukt in dieser Form als schwerer Niederschlag zu Boden und die darüber stehende Flüssigkeit wird klar. Als günstige Reaktionstemperatur hat sich eine solche von ungefähr 50° erwiesen.

Zur Darstellung dieser Substanz gab ich bei einem ersten Ansatz 0,5 g Phenylacetylen in eine Lösung von 2,4 g Quecksilberchlorid (2 Mol. $HgCl_2$ = 2,7 g) in 40 ccm Wasser und erwärmte die Reaktionsflüssigkeit längere Zeit auf 47—50°. Nachdem sich der Niederschlag klar abgesetzt hatte, filtrierte ich und wusch sorgfältig mit Wasser, bis im Filtrat weder Quecksilber noch Chlor mehr nachzuweisen war. Dann wurde die Substanz im Vakuum über Chlorcalcium bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. (Präparat I.) Sie ergab folgende Analysenresultate:

0,3894 g Substanz: 0,1905 g CO_2, 0,0410 g H_2O
0,2652 g „ 0,1291 g CO_2, 0,0216 g H_2O
0,2924 g „ 0,2408 g HgS
0,2180 g „ 0,1764 g HgS

Gefunden:	C	13,34 %	13,28 %
	H	1,188 %	0,911 %
	Hg	70,96 %	69,725 %

Bei einem zweiten Ansatz wurden 0,56 g Phenylacetylen mit 3,3 g Quecksilberchlorid (3,0 g $HgCl_2$ = 2 Mol.) und 450 ccm Wasser in einer Flasche mit eingeschliffenem Stopfen 5 Stunden auf 48° erhitzt. Der Niederschlag wurde filtriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum über Chlorcalcium bis zur Gewichtskonstanz getrocknet (Präparat II).

0,4364 g Substanz: 0,2205 g CO_2, 0,0474 g H_2O
0,4374 g „ 0,2174 g CO_2, 0,0391 g H_2O
a) 0,1954 g „ 0,1618 g HgS
b) 0,2503 g „ 0,2056 g HgS
c) 0,1662 g „ 0,1380 g HgS
d) 0,2625 g „ 0,2188 g HgS

Gefunden:	C	13,78 %	13,56 %
	H	1,21 %	1,00 %

Hg a) 71,24 % b) 70,78 % c) 71,55 % d) 71,82 %.

Bei einem dritten Ansatz wurden 1,5 g Phenylacetylen mit 11,4 g Quecksilberchlorid (3 Mol. $HgCl_2$ = 11,9 g) in 1000 ccm Wasser in eine gut schliessende Flasche gegeben und das Reaktionsgemisch 5 Stunden unter häufigem Schütteln auf 50° erwärmt. Nach dem Filtrieren und Waschen mit Wasser wurde diesmal mit Alkohol und Äther nachgewaschen (Präparat III).

Bei der Analyse gaben:

0,2243 g Substanz: 0,1095 g CO_2, 0,0284 g H_2O
a) 0,3821 g „ 0,3210 g HgS
b) 0,3791 g „ 0,3158 g HgS
c) 0,3477 g „ 0,2902 g HgS

Gefunden: C 13,31 %
H 1,417 %
Hg a) 72,39 % b) 71,78 % c) 71,92 %

In einem vierten Fall wurden 10,2 g Phenylacetylen mit 3 Mol. = 81,4 g Quecksilberchlorid in 2 l Wasser wie oben behandelt. Der Niederschlag wurde mit Wasser gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Ausbeute 62 g (Präparat IV). Die Analyse ergab:

0,2893 g Substanz: 0,1458 g CO_2, 0,0293 g H_2O
0,3540 g „ 0,2937 g HgS
0,4143 g „ 0,3441 g HgS
0,5545 g „ 0,2898 g $AgCl$
0,5470 g „ 0,2869 g $AgCl$

Gefunden: C 13,74 % H 1,133 %
Hg 71,49 % 71,57 %
Cl 12,97 % 12,91 %

Die Analyse dieser Substanz bietet nicht unbeträchtliche Schwierigkeiten.

Am leichtesten auszuführen ist die Bestimmung des Kohlenstoffs, wie ja auch die gute Übereinstimmung

der Analysenzahlen zeigt. Die Substanz wurde mit Bleichromat verbrannt, das Quecksilber durch ein zwischen Verbrennungsrohr und Chlorcalciumapparat eingeschaltetes U-rohr zurückgehalten. Das Wasser wurde mit heissen Kacheln sehr sorgfältig durch das U-rohr getrieben. Dabei kann allerdings der Wasserstoff, durch Spuren von Quecksilber, die etwa in den Chlorcalciumapparat gelangen, etwas zu hoch werden. Dieser Übelstand ist aber nicht von Bedeutung schon auch deswegen, weil bei dem hohen Molekulargewicht der Substanz die Wasserstoffzahlen für die Ermittlung der Zusammensetzung kaum einen Anhaltspunkt geben.

Erheblich grössere Schwierigkeiten bereitet die Bestimmung des Quecksilbers. Bei dem hohen Quecksilbergehalt dieser Substanz fällt auch ein an sich bedeutungsloser analytischer Fehler schon ins Gewicht, zumal bei dem ungünstigen Verhältnis zwischen Quecksilbersulfid und Quecksilber fast der ganze analytische Fehler in das Resultat mit eintritt. Man darf deshalb nicht zu kleine Substanzmengen für die Quecksilberbestimmungen verwenden. Hierbei macht sich jedoch alsbald ein anderer Übelstand bemerkbar. Führt man, was sich schliesslich als das zweckmässigste erwies, die Zersetzung durch Kochen mit Salzsäure aus, so ist zu befürchten, dass bei Anwendung grösserer Mengen quecksilberhaltige Harze entstehen und beim Filtrieren zurückbleiben, oder aber dass organische Substanz dem nachher auszufällenden Quecksilbersulfid beigemengt ist. Es erwies sich in der Folge auch nicht als besonders vorteilhaft, diesen Übelstand dadurch ausschalten zu wollen, dass man die Zersetzung der Substanz durch Erhitzen mit Salpetersäure im Schiessrohr ausführte. Einerseits ist es auch hierbei schwierig, sicher zu gehen, ob eine vollständige Ver-

brennung der organischen Materie eingetreten ist, andererseits ist für die Ausfällung des Quecksilbers als Sulfid die Gegenwart der Salpetersäure und ihrer Zersetzungsprodukte ausserordentlich störend. Man hat in diesem Fall damit zu rechnen, dass dem Quecksilbersulfid mehr oder weniger erhebliche Mengen von Schwefel beigemengt sind und es ist nicht mit völliger Sicherheit zu übersehen, ob es gelingt, denselben durch Schwefelkohlenstoff vollständig zu entfernen. Als zweckmässigstes Verfahren ergab sich schliesslich, die Substanz durch Erhitzen mit conc. Salzsäure zu zerlegen, dann zu filtrieren, um Trübungen, die von organischer Materie herrühren, zurückzuhalten, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff zu fällen und das auf einen Goochtiegel filtrierte Quecksilbersulfid mit Schwefelkohlenstoff zu reinigen, was am zweckmässigsten nach Treadwell[1]) durch Extrahieren unter Rückfluss geschieht.

Es erklärt sich aus alledem, dass die Bestimmungen des Quecksilbers untereinander etwas grössere Abweichungen zeigen, als sie sonst bei einfachen anorganischen Quecksilberbestimmungen aufzutreten pflegen. In den im nachstehenden mitgeteilten Varianten der Ausführung dieser Quecksilberbestimmungen spiegeln sich die oben kurz zusammengefassten Erfahrungen wieder.

Die Quecksilberbestimmungen von I sind durch Kochen mit verd. Salzsäure ausgeführt, ebenso die Bestimmungen II, a und b. II c und d wurden durch Zersetzen mit 28 %iger Salzsäure im Schiessrohr bei 160° ausgeführt. In allen diesen Fällen war das Quecksilbersulfid nicht mit Schwefelkohlenstoff gewaschen worden. Bei III, a und b zersetzte ich mit conc. Salz-

[1]) Vergl. Anal. Chemie II, S. 124, 4. Aufl. 1907.

säure im Schiessrohr bei 160°, ohne das Quecksilbersulfid mit Schwefelkohlenstoff zu waschen. Bei III c zersetzte ich mit rauchender Salpetersäure im Schiessrohr und extrahierte das Schwefelquecksilber mit Schwefelkohlenstoff. Die Analysen von IV wurden durch Kochen mit conc. Salzsäure am Rückflusskühler und Waschen des Quecksilbersulfids mit Schwefelkohlenstoff ausgeführt.

Auch die Chlorbestimmungen bieten eine besondere Komplikation: anfänglich versuchte ich dieselben nach Carius auszuführen, erhielt aber stark voneinander abweichende Resultate. Beim Suchen nach der Fehlerquelle fand ich, dass das anwesende Quecksibersalz erhebliche Mengen Chlorsilber in Lösung zu halten vermag. Ich fand dann auch in der Literatur[1]) eine scheinbar wenig beachtete Angabe über dieses Verhalten des Chlorsilbers. Durch diese Schwierigkeit erklärt sich wohl auch die eigentümliche Tatsache, dass in der umfangreichen Literatur über die Quecksilber und Halogen enthaltenden organischen Verbindungen nur äusserst wenig Chlorbestimmungen zu finden sind.

Nachdem ich dies erkannt hatte, wandte ich die Kalkmethode zur Bestimmung des Chlors an, und zwar in der Form, dass ich das bei der Zersetzung frei werdende Quecksilber durch Herausdestillieren möglichst vollständig von der halogenhaltigen Kalkmasse zu trennen suchte. Ich verfuhr in folgender Weise:

Die Substanz wurde mit gepulvertem chlorfreiem gebranntem Kalk gemischt, in ein einseitig zu ge-

[1]) Bromsilber verhält sich ähnlich, vergl. Gmelin-Kraut III, 2; S. 936, 948. 8. Aufl. 1875. Wackenroder, Ann. **41**, 317. Liebig, Ann. **81**, 128.

schmolzenes Verbrennungsrohr von ungefähr 50 cm Länge gegeben und mit einer ca. 20 cm langen Schicht Calciumoxyd bedeckt. Ein Asbestpfropfen hielt die Schicht fest. Hierauf wurde das Rohr in einem Verbrennungsofen von der offenen Seite her bis zur starken Glut erhitzt, wobei das ganze Quecksilber in den vorderen aus dem Ofen herausragenden Teil des Rohres destillierte. Zur Aufnahme von etwa herausdestillierendem Quecksilber war am offenen Ende des Rohres ein U-rohr angebracht. Nach dem Erkalten wurde das Rohr hinter dem Asbestpfropfen abgeschnitten, der Rohrinhalt vorsichtig in ein Becherglas mit Wasser gegeben, das Rohr sorgfältig mit Wasser und verdünnter Salpetersäure ausgespült und die ganze Flüssigkeit vorsichtig mit Salpetersäure bis zur eben saueren Reaktion der Lösung versetzt. Von der abgeschiedenen Kohle und etwaigen Spuren von Quecksilber wurde filtriert und mit Silbernitrat gefällt. Falls man vorsichtig ansäuert, gelangt bei diesem Verfahren gar kein Quecksilber in die Lösung hinein, wie durch einen besonderen Versuch festgestellt wurde, bei welchem ich Quecksilber durch längeres Einleiten von Schwefelwasserstoff zu fällen suchte, ohne jedoch eine Fällung zu erhalten.

Aus den vorstehenden Analysen ergibt sich, dass das Atomverhältnis von

$$C : Hg : Cl = 8 : 2,5 : 2,5 \text{ ist.}$$

Die im theoretischen Teil näher begründete Konstitutionsformel

$$(C_6H_5C \equiv C)_2Hg \,.\, 2\,HgCl_2 \,.\, HgO \,.\, Hg < \begin{matrix} Cl \\ OH \end{matrix}$$

entspricht der Bruttoformel $C_{16}H_{11}Hg_5Cl_5O_2$, während die weniger wahrscheinliche Formel:

$$(C_6H_5C \equiv CH)_2 . 2\,HgCl_2 . 2\,HgO . Hg < \begin{matrix} Cl \\ OH \end{matrix}$$

die Bruttoformel $C_{16}H_{13}Hg_5Cl_5O_3$ aufweist.

Die berechneten Prozentzahlen sind:

für	$C_{16}H_{11}Hg_5Cl_5O_2$	$C_{16}H_{13}Hg_5Cl_5O_3$
C	13,59 %	13,42 %
H	0,785 %	0,916 %
Hg	70,80 %	69,91 %
Cl	12,55 %	12,40 %

Die Übereinstimmung der oben mitgeteilten Analysenresultate mit der Formel $C_{16}H_{11}Hg_5Cl_5O_2$ ist, zumal wenn man die Schwierigkeit der Analysen in Betracht zieht, eine völlig ausreichende. Über das Atomverhältnis zwischen Kohlenstoff, Quecksilber und Chlor kann kein Zweifel sein. Ausserdem wird es auch noch durch die Bestimmung der bei der Einwirkung von Phenylacetylen auf Quecksilberchlorid frei werdenden Salzsäure (vergl. unten) vollauf bestätigt.

Die Substanz wird von Natronlauge und ebenso von Ammoniak in der Kälte nicht angegriffen. Man erhält weder Mercuri- noch Mercurofällungen. Beide treten selbst beim Erwärmen im Wasserbade und sogar beim Aufkochen im Reagenzglas noch nicht auf. Schwefelammonium scheidet schon in der Kälte sofort Quecksilbersulfid ab. Mit Salzsäure gekocht geht die Substanz in Lösung und zeigt deutlich den Geruch nach Acetophenon neben dem nach Phenylacetylen. Die salzsauere Lösung gibt mit Natronlauge sowohl wie mit Ammoniak reine Mercurifällungen.

Bestimmung der abgespaltenen Salzsäure bei der Einwirkung von Quecksilberchlorid auf Phenylacetylen.

Zur Bestimmung der bei der Einwirkung von Phenylacetylen auf überschüssiges Quecksilberchlorid frei werdenden Salzsäure wurden 0,2475 g Phenylacetylen in einem Wägeröhrchen mit eingeschliffenem Glasstöpsel abgewogen und das ganze Röhrchen in eine Lösung von 2 g Quecksilberchlorid (= 3 Mol.) in 200 cc Wasser geworfen. Das Reaktionsgefäss, eine 500 cc Flasche mit gut schliessendem eingeschliffenen Stopfen, wurde sofort verschlossen und der Stopfen mit Draht versichert. Jetzt erst wurde durch heftiges Schütteln der Flasche das Wägeröhrchen zertrümmert und das Gemisch unter häufigem Schütteln 5 Stunden in ein Bad von 50° gehängt. Dieses vorsichtige Arbeiten ist wegen der grossen Flüchtigkeit des Phenylacetylens unbedingt nötig.

Der Flascheninhalt wurde mit $^n/_{10}$ Natronlauge titriert, als Indikator Methylorange verwendet, da Phenolphtalein mit Quecksilbersalzen reagiert. Verbrauchte Natronlauge: 59,5 cc. Auf das angewandte Phenylacetylen berechnen sich für $2^1/_2$ Mol. abgespaltene Salzsäure: 60,66 cc.

Ein zweiter Versuch wurde in derselben Weise ausgeführt. Angewandt wurden 0,2340 g Phenylacetylen und 2 g Quecksilberchlorid in 200 cc Wasser. Dieser Ansatz wurde schon nach 3 stündigem Erwärmen titriert:

Verbraucht: 56,7 cc $^n/_{10}$ NaOH
Ber. für $2^1/_2$ Mol. HCl: 57,35 cc NaOH

Es wurde noch ein Kontrollversuch angestellt, der zeigen sollte, ob sich unter den angewandten

Konzentrationsverhältnissen eine gegebene Menge Salzsäure aus einer Quecksilberchloridlösung zurücktitrieren lässt, d. h. ob unter denselben Bedingungen Quecksilberchlorid nicht merklich hydrolytisch gespalten ist.

1,5 g Quecksilberchlorid wurden in 200 cc Wasser gelöst und 50,0 cc einer $^n/_{10}$ Salzsäure zugegeben, die wie vorher festgestellt war, 33,5 cc einer Barytlauge vom Faktor 0,1447 entsprachen. Beim Titrieren mit Methylorange als Indikator wurden 33,7 cc obiger Barytlauge verbraucht, die Menge der zugegebenen Salzsäure wurde also durch das anwesende Quecksilberchlorid nicht verändert.

Spaltung des Einwirkungsproduktes von Phenylacetylen auf Quecksilberchlorid.

35 g des Mercurierungsproduktes des Phenylacetylens wurden in einem grossen Kolben mit etwas Alkohol angefeuchtet, dann mit 150 ccm verdünnter Salzsäure übergossen und sofort der Dampfdestillation unterworfen. Schon nach wenigen Minuten war bis auf einen kleinen harzigen Rest die Substanz vollständig gelöst und es destillierte im Wasserdampf ein Öl über. Im Laufe der Operation wurden zweimal je 20 ccm konzentrierte Salzsäure nachgegeben. Als kein Öl mehr überging wurde die Wasserdampfdestillation abgebrochen und das Destillat ausgeäthert. Die mit geschmolzener Pottasche getrocknete Ätherlösung wurde abgedunstet und das zurückbleibende Öl im Vakuum destilliert. Unter 16–17 mm Druck gehen bei 55° anfangend und bis 82° steigend 0,9 g einer farblosen Flüssigkeit über, die nach dem Geruch und namentlich nach der Reaktion mit ammoniakali-

scher Kupferchlorürlösung als Phenylacetylen identifiziert wurde.

Eine zweite Fraktion, ebenfalls farblos, ging bei 85—91° über und wog 4,1 g. Sie gab mit Kupferchlorür noch schwache Phenylacetylenreaktion, der Geruch liess aber darauf schliessen, dass die Fraktion zum grössten Teil aus Acetophenon bestand. Zur Identifizierung wurde das Oxim dargestellt, das nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser den richtigen Schmp. von 59° zeigte.

Die Ausbeute an Spaltungsprodukten entspricht nahezu der Theorie, da unter Zugrundelegung der aus den Analysen abgeleiteten Formel $C_{16}H_{11}Hg_5Cl_5O_2$ aus 35 g Quecksilberverbindung 5,0 g Phenylacetylen bezw. 5,9 g Acetophenon bei vollständiger Umwandlung in das Keton zu erwarten waren, während 5,0 g an Phenylacetylen + Keton gewonnen wurden. Der Rest kommt auf geringe Mengen von Harz, die bei der Spaltung entstehen, auf den kleinen Rückstand bei der Destillation und die unvermeidlichen Verluste bei der Verarbeitung.

Phenylacetylen lässt sich jedoch nur dann bei der Spaltung des Einwirkungsproduktes von Phenylacetylen auf Quecksilberchlorid fassen, wenn man dafür sorgt, dass es sofort nach seiner Abspaltung aus der Reaktionsflüssigkeit ausgetrieben wird, andernfalls erhält man ausschliesslich Acetophenon.

8 g Phenylacetylen wurden mit einer Lösung von 3 Mol. = 65 g Quecksilberchlorid in 1650 ccm Wasser $5^1/_2$ Stunden auf 50° erwärmt, der entstandene Niederschlag filtriert und mit Wasser sehr gründlich ausgewaschen. Das Produkt wurde dann mit 50 ccm verdünnter Salzsäure am Rückflusskühler gekocht, wobei noch zweimal je 50 ccm konzentrierte Salz-

säure nachgegeben wurden. Die Substanz geht unter Abscheidung eines Öles vollständig in Lösung, bei längerem Kochen scheidet sich aber etwas Harz ab. Nach 5 Stunden wurde die ganze Flüssigkeit mit Wasserdampf destilliert, das Destillat ausgeäthert, die Ätherlösung mit geschmolzener Pottasche getrocknet, der Äther verjagt und der Rückstand im Vakuum destilliert. Derselbe geht unter 17 mm Druck vollständig bei 90—90,5° über. Ausbeute 6,4 g. Das Destillat gibt mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung keine Phenylacetylenreaktion und ist nach dem Siedepunkt reines Acethophenon.

Einwirkung von Quecksilberchlorid auf Phenylacetylenquecksilber.

Phenylacetylenquecksilber ($C_6H_5C \equiv C)_2Hg$ wurde nach der von Nef[1]) angegebenen Methode dargestellt.

In eine Lösung von 33 g Jodkali in 33 ccm Wasser und 25 ccm 10%iger Natronlauge wurden 13 g Quecksilberchlorid eingetragen und bis zur vollständigen Lösung geschüttelt. Hiezu wurden unter kräftigem Umschwenken 5 g Phenylacetylen gelöst in 50 ccm Alkohol gegeben. Es fällt ein grauer Körper aus, der sich rasch zu einem festen Klumpen zusammenballt. Aus siedendem Alkohol umkrystallisiert, erhält man das Salz in schönen Krystallblättchen vom Schmp. 123—124° (Nef: 125°). Ausbeute 6,7 g.

3 g Phenylacetylenquecksilber ($C_6H_5C \equiv C)_2Hg$ wurden in eine Lösung von 12 g Quecksilberchlorid (= 3 Mol. $HgCl_2$ auf ein Acetylenrest) in 400 cc Wasser gegeben und unter häufigem Schütteln in ein Bad von 50° gebracht. Die Flüssigkeit wird sofort milchig getrübt und bald setzen sich weisse Flocken,

[1]) Lieb. Ann. **308**, 299.

vermischt mit einer gelblichen Substanz ab. Unter dem Mikroskop ist deutlich zu erkennen, dass aus dem Quecksilbersalz des Phenylacetylens die oben beschriebene Quecksilberchloridverbindung wohl entsteht, dass aber das anfänglich entstehende Anlagerungsprodukt das ursprüngliche Quecksilbersalz so einschliesst, dass die weitere Reaktion nicht mehr von der Stelle kommt.

Bedeutend besser geht die Reaktion von statten, wenn man die bei der Einwirkung von Phenylacetylen auf Quecksilberchlorid entstehende Salzsäure zu dem Reaktionsgemisch von Phenylacetylenquecksilber und Quecksilberchlorid von vornherein zugibt.

2 g Phenylacetylenquecksilber wurden in eine Lösung von 8 g Quecksilberchlorid in 200 cc Wasser und 200 cc $^n/_{10}$ Salzsäure gegeben und die Mischung 2 Stunden auf 50° erhitzt. Aus der sich anfänglich milchig trübenden Flüssigkeit setzt sich bald ein weisser Körper ab, der unter dem Mikroskop dieselben mikrokrystallinischen Formen zeigt, wie das aus Phenylacetylen und Quecksilberchlorid direkt erhaltene Produkt. Der Niederschlag wurde mit Wasser, Alkohol und Äther gründlich ausgewaschen, mit Äther dekantiert und im Vakuum getrocknet.

Von Natronlauge und Ammoniak wird die Substanz auch in der Wärme nicht angegriffen. Mit Schwefelammonium scheidet sie in der Kälte sofort Schwefelquecksilber ab. Mit Salzsäure gekocht geht sie in Lösung, wobei der Geruch nach Acetophenon und Phenylacetylen auftritt. Um die Identität mit dem aus Phenylacetylen und Quecksilberchlorid erhaltenen Produkt festzustellen, wurde der Quecksilbergehalt bestimmt.

0,2557 g Substanz: 0,2130 g HgS
0,2185 g „ 0,1835 g HgS
Gefunden Hg: 71,78%, 72,37%.

Einwirkung von Brom auf das Mercurierungsprodukt von Phenylacetylen.

1,1876 g der obigen aus Quecksilberchlorid und Phenylacetylen dargestellten Verbindung wurden in 25 cc Chloroform suspendiert und eine Bromlösung in Chloroform (Normalitätsfaktor: 0,09326) zufliessen lassen. Bei einem Molekulargewicht von 1412,39 entsprechen von dieser Lösung 18,03 cc einem Atom Brom auf einen Acetylenrest, d. h. also 1 Br. auf $^1/_2$ Molekül. 4 Atome Brom auf 1 Acetylen werden glatt und momentan aufgenommen ohne dass Bromwasserstoffentwicklung zu bemerken wäre, was auch der oben aufgestellten Konstitutionsformel

$$(C_6H_5C \equiv C)_2Hg \,.\, 2\,Hg\,Cl_2 \,.\, Hg\,O \,.\, Hg < \begin{matrix} Cl \\ OH \end{matrix}$$

entspricht. Ob noch mehr Brom addiert wird, lässt sich nicht genau ermitteln, da noch weiteres Brom viel langsamer entfärbt wird, während zu gleich Bromwasserstoffentwicklung auftritt. Das Brom wirkt also auch substituierend, wobei sich wohl die Quecksilbersalze als Halogenüberträger betätigen.

Bei der Bromierung treten allmählich seidenartig flimmernde Krystalle auf, die filtriert und mit Chloroform gewaschen wurden. Diese sind in Wasser und Alkohol auch beim Kochen schwer in Lösung zu bringen. Mit Natronlauge übergossen geben sie sofort Quecksilberoxydreaktion, ebenso wenn man sie zuvor in Wasser löst. Sie enthalten sowohl Chlor wie Brom und sind also in der Hauptsache neben Resten von

organischer Substanz ein Gemenge von Quecksilberchlorid und Quecksilberbromid oder sie enthalten eventuell, was schwer festzustellen ist, Quecksilberchlorobromid Hg Cl Br. Eine Probe mit Alkohol gekocht hinterlässt derartige Halogenverbindungen in schönen Nadeln.

Die abfiltrierte Chloroformlösung hinterlässt beim Verdunsten einen Rückstand, der aus einem Gemenge organischer Bromverbindungen und Quecksilberverbindungen besteht. Von einer näheren Untersuchung derselben wurde abgesehen, weil sie in Anbetracht der oben erwähnten Bromwasserstoffentwicklung kompliziert war, und kein besonderes Interesse bot.

Einwirkung von Quecksilberbromid auf Phenylacetylen.

Bringt man Phenylacetylen in eine Lösung von überschüssigem Quecksilberbromid, so zeigen sich dieselben Erscheinungen, die schon bei der analogen Reaktion mit Quecksilberchlorid besprochen wurden. Die erst weisse, milchige Emulsion setzt sich bald als krystallinischer, etwas gelblicher Niederschlag ab.

Bei der Darstellung benötigt man wegen der Schwerlöslichkeit des Quecksilberbromids ein grosses Flüssigkeitsvolumen. 0,99 g Phenylacetylen wurden in eine Lösung von 3 Mol. = 10,5 g Quecksilberbromid in 2 l Wasser gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde gut verschlossen 6 Stunden auf 50° erwärmt. Hierbei ist wegen der grossen Flüssigkeitsmenge zur Erzielung einer gleichmässigen Reaktion ein besonders häufiges Durchschütteln nötig. Die Substanz wurde abfiltriert, sehr gründlich mit Wasser und dann mit Alkohol und Äther ausgewaschen. Nach dem Trocknen

bis zur Gewichtskonstanz im Vakuum über Calciumchlorid ergab die Analyse folgende Resultate:

0,4091 g Substanz: 0,2166 g CO_2, 0,0347 g H_2O
0,4435 g „ : 0,2371 g CO_2, 0,0364 g H_2O
0,3049 g „ : 0,2106 g HgS

Gefunden:	C	14,44%	14,58%
	H	0,95%	0,92%
	Hg	59,52%	

Bei einem weiteren Ansatz wurden 2,3 g Phenylacetylen mit 3 Mol. = 24,5 g Quecksilberbromid in 2 l Wasser 5 Stunden unter häufigem Schütteln auf 50—60° erhitzt. Die mit Wasser gewaschene und im Vakuum über Chlorcalcium bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanz ergab folgende Analysenresultate:

0,4156 g Substanz: 0,2081 g CO_2, 0,0312 g H_2O
0,4145 g „ 0,2090 g CO_2, 0,0355 g H_2O
0,3323 g „ 0,2280 g HgS
0,4535 g „ 0,3118 g HgS
0,4660 g „ 0,2723 g AgBr
0,3469 g „ 0,2018 g AgBr

Gefunden:	C	13,66%	13,75%
	H	0,84%	0,96%
	Hg	59,25%	59,24%
	Br	24,76%	24,87%

Die Quecksilberbestimmungen wurden bei der ersten Substanz mit Salpetersäure im Schiessrohr ausgeführt und der HgS-Niederschlag mit warmem Schwefelkohlenstoff gewaschen. Bei der zweiten Substanz wurde die Zersetzung durch Kochen mit Salzsäure erreicht. Die Brombestimmungen sind nach der Kalkmethode ausgeführt. Im übrigen sei bezüglich der Analysen auf das bei der Chlorverbindung Gesagte verwiesen.

Die zweite Substanz enthielt anscheinend Spuren von Quecksilberbromid beigemengt, worauf die etwas niedrigen Zahlen für Kohlenstoff hinweisen. Es rührt dies daher, dass die Substanz nicht mit Äther ausgewaschen war.

Aus den analytischen Daten ergibt sich, dass das Atomverhältnis von C : Hg : Br = 8 : 2 : 2 ist. Die im theoretischen Teil näher begründete Konstitutionsformel

$$(C_6H_5C\equiv C)_2Hg\,.\,2\ HgBr_2\,.\,HgO$$

entspricht der Bruttoformel $C_{16}H_{10}Hg_4Br_4O$, während die weniger wahrscheinliche Formel

$$C_6H_5C\equiv CH\,.\,HgBr_2\,.\,HgO$$

der Bruttoformel $C_8H_6Hg_2Br_2O$ entspricht.

	Berechnet für:	
	$C_{16}H_{10}Hg_4Br_4O$	$C_8H_6Hg_2Br_2O$
C	14,35 %	14,16 %
H	0,75 %	0,89 %
Hg	59,80 %	59,01 %
Br	23,90 %	23,58 %

Die Übereinstimmung der oben mitgeteilten Analysenresultate mit der Formel $C_{16}H_{10}Hg_4Br_4O$ ist ausreichend. Über das Atomverhältnis von Kohlenstoff, Quecksilber und Chlor lässt sie jedenfalls keinen Zweifel.

Das Einwirkungsprodukt von Quecksilberbromid auf Phenylacetylen gibt mit Natronlauge übergossen weder Mercuro- noch Mercurifällung. Auch mit Ammoniak tritt keine Veränderung ein. Selbst beim Erwärmen im Wasserbad und sogar beim Aufkochen im Reagenzglas mit beiden Agentien gibt das Produkt keine Quecksilberreaktion weder in der Mercuri- noch in der Mercuroform. Von Schwefelammonium wird

es sofort zersetzt. Mit Salzsäure gekocht, löst sich die Substanz allmählich aber vollständig auf, wobei der Geruch des Acetophenons auftritt.

Die Substanz ist in Wasser unlöslich, von organischen Lösungsmitteln werden nur sehr kleine Mengen aufgenommen. Da somit ein direktes Umkrystallisieren aus organischen Lösungsmitteln unmöglich ist, versuchte ich durch Auskochen mit organischen Lösungsmitteln in einem Extraktionsapparat unter Rückfluss eine grössere Menge umzukrystallisieren. Es stellte sich jedoch heraus, dass es um für die Analyse eine nur einigermassen ausreichende Substanzmenge zu erhalten, nötig ist mehrere Tage lang ununterbrochen zu extrahieren. Das aus der Flüssigkeit auskrystallisierte Produkt zeigte — jedenfalls infolge der langen Einwirkung der Hitze — die Merkmale der Zersetzung, dagegen hatte die Substanz, welche extrahiert worden war, ihre Zusammensetzung nicht verändert, wie durch die Bestimmung des Quecksilbers festgestellt wurde. Die mit Chloroform in dieser Weise behandelte Substanz zeigte die folgenden Werte:

0,3880 g Substanz: 0,2698 g HgS
0,5248 g „ 0,3661 g HgS
Gefunden Hg: 59,92 %, 60,11 %.

Dieser Versuch ist insofern noch von Interesse, als er zeigt, dass die einzelnen Bestandteile der Verbindung jedenfalls in chemischer Bindung aneinander darin enthalten sind. Noch wichtiger ist in letzterer Hinsicht das Verhalten der Substanz gegen Äther. Nef hat nämlich angegeben, dass Phenylacetylenquecksilber $(C_6H_5C\equiv C)_2Hg$ in Äther spielend leicht löslich ist. Ich habe deshalb das Verhalten meiner Substanz gegen Äther einer besonderen Prüfung

unterworfen. 10 g derselben wurden in Äther suspendiert, energisch mit Äther durchgerieben, geschüttelt, wiederholt dekantiert und schliesslich mit Äther gewaschen. Diese Operation wurde mehrfach wiederholt und nach dem Trocknen im Vakuum über Chlorcalcium der Quecksilbergehalt bestimmt.

0,3461 g Substanz: 0,2421 g HgS
0,3068 g „ 0,2167 g HgS
Gefunden Hg: 60,28 %, 60,86 %.

Im theoretischen Teil (vergl. oben) wurde die folgende Konstitutionsformel:

$$(C_6H_5C\equiv C)_2Hg \,.\, 2\ HgBr_2 \,.\, HgO$$

als die wahrscheinlichste aufgestellt. Das Verhalten gegen Äther beweist nun noch speziell, dass wenn diese Konstitutionsformel richtig ist, der Bestandteil $(C_6H_5C\equiv C)_2Hg$ in chemischer Verbindung mit dem übrigen Bestandteil darin enthalten sein muss.

In der gleichen Weise behandelte ich auch die aus Phenylacetylen und Quecksilberchlorid oben erhaltene Substanz, welche ebenfalls in Wasser unlöslich und in organischen Solventien sehr schwer löslich ist. Ich versuchte dieselbe durch Extrahieren mit Äther umzukrystallisieren, aber selbst bei tagelangem Kochen wurden nur so kleine Mengen erhalten, dass ich auf eine weitere Fortsetzung dieser Versuche verzichten musste. Wichtig ist indessen auch hier die Feststellung, dass die Verbindung von Äther nicht verändert wird. Es wurden 10 g von Präparat IV (s. oben) in Äther suspendiert, energisch mit Äther durchgerieben und geschüttelt, filtriert und mit Äther gewaschen. Nach Wiederholung dieser Operation wurde die Substanz im Vakuum getrocknet und der Quecksilbergehalt bestimmt:

0,2505 g Substanz: 0,2086 g Hg S
0,2210 g „ 0,1809 g Hg S
Gefunden Hg: 71,75 %, 70,53 %.

Aus diesen Versuchen geht wiederum deutlich hervor, dass auch der aus Phenylacetylen und Quecksilberchlorid erhaltene Körper nicht etwa eine Beimengung von Phenylacetylenquecksilber enthalten hat. Übrigens würde sich in beiden Fällen eine solche Beimengung an den charakteristischen Formen des Phenylacetylenquecksilbers unter dem Mikroskop leicht haben erkennen lassen. Auch in diesem Falle ist also das in der Konstitutionsformel

$$(C_6H_5C \equiv C)_2Hg \,.\, 2\ HgCl_2 \,.\, HgO \,.\, Hg < \begin{matrix} Cl \\ OH \end{matrix}$$

angenommene Phenylacetylenquecksilber im Gesamtmolekül chemisch gebunden. Die Versuche beweisen zugleich auch, dass das nach den aufgestellten Konstitutionsformeln:

$$(C_6H_5C \equiv C)_2Hg \,.\, 2\ HgCl_2 \,.\, HgO \,.\, Hg < \begin{matrix} Cl \\ OH \end{matrix}$$

beziehungsweise

$$(C_6H_5C \equiv C)_2Hg \,.\, 2\ HgBr_2 \,.\, HgO$$

in der Substanz gebundenen Quecksilberchlorid bezw. Quecksilberbromid wirklich chemisch an die übrigen Bestandteile gebunden ist.

Spaltung des Einwirkungsproduktes von Quecksilberbromid auf Pheylacetylen.

35 g des aus Phenylacetylen und Quecksilberbromid erhaltenen Produktes wurden am Rückflusskühler mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, es trat jedoch keine Reaktion ein. Erst als 10 cc konzentrierter Salzsäure zugegeben wurden, löste sich die

Substanz unter Abscheidung eines Öles. Nun wurde das Reaktionsgemisch sofort der Wasserdampfdestillation unterworfen, bis alles Öl überdestilliert war. Aus der erkalteten Flüssigkeit im Destillationskolben krystallisiert viel Quecksilberbromid in schönen Nadeln aus neben einer ziemlichen Menge Harz. Das Destillat wurde ausgeäthert und die Ätherlösung mit geschmolzener Pottasche getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde das zurückbleibende Öl im Vakuum destilliert. Unter 17 mm Druck gingen von 78° an 1,9 g einer wasserhellen Flüssigkeit über, der Hauptanteil zwischen 83 und 85°. Diese Fraktion ist nach ihrem Geruch und der Reaktion mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung Phenylacetylen. In Eiskochsalzmischung gekühlt wird sie nicht fest. Bei 85° wurde die Vorlage gewechselt. Bis 89° gingen noch 1,4 g einer ebenfalls farblosen Flüssigkeit über. Dieser letztere Anteil gibt nur noch sehr schwache Phenylacetylenreaktion, riecht stark nach Acetophenon und wird in Eis gekühlt sofort fest. Er schmilzt bei 17—18° (Thermometer in der schmelzenden Flüssigkeit). Smp. des Acetophenons 20°. Zur Identifizierung wurde das Oxim dargestellt, das nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser den Smp. 58—59° zeigte. (Smp. des Acetophenonoxims: 59°).

In dem ausgeätherten Destillat der Wasserdampfdestillation ist mit Schwefelwasserstoffwasser kein Quecksilber mehr nachzuweisen, wohl bleibt aber in dem Destillationskölbchen der Vakuumdestillation ein teils krystallisierter, teils harziger Rückstand, der noch Quecksilber enthält. Eine kleine Probe des Rückstandes mit metallischem Natrium erhitzt, in Wasser gelöst und mit Salpetersäure und Silbernitrat versetzt, gibt Chlorsilber, aber kein Bromsilber. Es

waren also Spuren von Quecksilberchlorid im Wasserdampf mit übergegangen und sind aus dem Destillat mit ausgeäthert worden.

Bezüglich der Ausbeute an Spaltungsprodukten ist zu bemerken, dass aus den angewandten 35 g gemäss der sich aus der Analyse ergebenden Formel $C_6H_5C \equiv C)_2 Hg \,.\, 2\, Hg\, Br_2 \,.\, HgO$ 5,3 g Phenylacetylen, oder bei vollständiger Umwandlung 6,3 g Acetophenon zu erwarten gewesen wären, während 3,3 g an Phenylacetylen + Keton gewonnen wurden. Die Differenz erklärt sich aus teilweiser Verharzung, dem Rückstand bei der Destillation und den unvermeidlichen Verlusten bei der Verarbeitung.

Einwirkung von Brom auf das aus Phenylacetylen und Quecksilberbromid erhaltene Produkt.

0,1429 g der obigen Verbindung wurden mit 100 cc trocknen Chloroforms übergossen und unter Kühlung in Eiskochsalzmischung rasch 42,9 cc einer $^1/_5$ normalen Bromlösung in Chloroform zufliessen lassen. 43,4 cc dieser Lösung entsprachen 4 Atomen Brom auf 1 Phenylacetylenrest. Einige Minuten wurde in der Eismischung geschüttelt und dann zur Verjagung des wenigen überschüssigen Broms ein rascher trockener Kohlensäurestrom durch die Flüssigkeit geleitet. Dabei trat keine Bromwasserstoffentwicklung auf. Es ergibt sich also auch hier, wie bei der Chlorverbindung, dass mehrere Atome Brom ohne Bromwasserstoffentwicklung aufgenommen werden, was wiederum der oben aufgestellten Konstitutionsformel $(C_6H_5C \equiv C)_2Hg \,.\, 2\, Hg\, Br_2 \,.\, Hg\, O$ entspricht. Jedoch macht auch hier die bei weiterem Bromzusatz bald eintretende Bromwasserstoffentwicklung eine nähere Bestimmung des addierten Broms unmöglich.

Aus der grünlich gewordenen Lösung war ein weisser, schwerer Niederschlag ausgefallen, offenbar Quecksilberbromid von dem filtriert wurde. Die Lösung wurde bei gewöhnlicher Temperatur unter vermindertem Druck abgedunstet. Es hinterbleibt ein grünlicher krystallisierter Rückstand, der zum Teil noch Mercuribromid zu sein scheint, zum Teil eine ölige organische Substanz ist. Er gibt Quecksilberoxydreaktion, reduziert aber auch ammoniakalische Silbernitratlösung.

Diese Bromierung war ursprünglich in der Absicht ausgeführt, die aus Phenylacetylen und Quecksilberbromid gewonnene Substanz als echte Acetylenverbindung durch Isolierung von Phenyl-Acetylentetrabromid zu charakterisieren. Nachdem inzwischen die direkte Abspaltung von Phenylacetylen aus der Verbindung gelungen war, bot eine weitere Verfolgung dieser durch Bromsubstitution kompliziert werdenden Verhältnisse kein Interesse.

Auch wurde versucht, die Jodaufnahme der Substanz zu verfolgen, sowohl in Chloroform, wie in wässeriger Lösung. Das Jod verschwindet zwar deutlich, aber so langsam, dass sich ein Ende der Reaktion nicht absehen lässt.

Versuche mit Piperonylacetylen.

Piperonylacetylen wurde nach den Angaben von Manchot und Oltrogge[1]) dargestellt.

75 g Piperonal und 60 g Malonsäure (= 1,2 Mol.) wurden mit 1 Mol. Ammoniak in abs. Alkohol übergossen. Das Reaktionsgemisch wurde nach dem

[1]) Lieb. Ann. **387**, 286.

Abdestillieren des Alkohols im Wasserbad noch zwei Stunden auf 100° erhitzt, das Produkt in heisser verdünnter Soda gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Nach dem Trocknen bei 100° resultierten 62 g Piperonylacrylsäure vom Smp. 234°, entsprechend 64,5% der Theorie.

In 31 g Piperonylacrylsäure in Chloroform unter guter Kühlung mit der berechneten Menge Brom in Chloroform versetzt, ergaben 51 g Piperonylacrylsäuredibromid gleich 90% der Theorie. Das Dibromid wurde in Portionen von je 7 g mit 20 cc 25% Sodalösung auf dem Wasserbad erwärmt und das entstandene 3, 4-Methylendioxy-ω-bromstyrol durch Ausäthern gewonnen. Es wurden so aus 70 g Dibromid 36 g des rohen Produktes erhalten oder 80% der theoretischen Ausbeute. Endlich wurden je 9 g dieses Styrols mit 14 cc abs. Alkohol und 7,5 g gepulvertem Stangenkali 3 Stunden auf 120° erhitzt. Die ausgeätherten Produkte mehrerer Ansätze wurden zusammen im Vakuum destilliert, wobei aus 45 g rohem Piperonylbromstyrol 7,6 g Piperonyl-Acetylen gewonnen und 10 g Bromstyrol zurückerhalten wurden. Das Piperonylacetylen ging bei 105—115° unter 13 mm Druck über. Manchot und Oltrogge geben unter 20 mm Druck 118—125° an. Sie beschreiben das Piperonylacetylen als Flüssigkeit. Ich beobachtete, dass es in Eis gekühlt zu derben plattigen Krystallen erstarrt, die bei 28—29° schmelzen.

Gegen Quecksilberchlorid verhält sich das Piperonylacetylen analog dem Phenylacetylen. Ich habe mich mit der qualitativen Untersuchung begnügt, nachdem durch die inzwischen ausgeführte Spaltung der entsprechenden Verbindungen aus Phenylacetylen und Quecksilberchlorid sowie -bromid die Auf-

klärung der Natur dieser Produkte bereits gelungen war.

2,9 g Piperonylacetylen wurden zu einer Lösung von 21,6 g Quecksilberbromid (= 3 Mol.) in 2 l Wasser von 60° gegeben. Nach $^1/_2$ stündigem Schütteln hatte sich aus der anfangs milchig weissen Flüssigkeit ein fester Körper abgeschieden. Derselbe wurde filtriert, mit Wasser bis zum Verschwinden der Quecksilber- und Bromreaktion und dann mit Alkohol und Äther gewaschen, wobei der Äther gelb abläuft.

Ferner wurden 1,5 g Piperonylacetylen mit 8,4 g Quecksilberchlorid in 200 cc Wasser zusammengegeben und unter öfterem Schütteln auf 50° erwärmt. Nach 4 Stunden wurde der entstandene weisse Körper abfiltriert, mit Wasser gründlich gewaschen und über Chlorcalcium im Vakuum getrocknet.

Zum Zwecke der Spaltung wurden 0,5 g dieser Verbindung im Reagenzglas mit etwas Alkohol angefeuchtet, mit verdünnter Salzsäure übergossen und erwärmt. Die Substanz löst sich vollständig, beim Erkalten scheidet sich eine dicke Krystallmasse ab. Filtriert und getrocknet zeigten die Krystalle den Schmelzpunkt 85°. Es lag also Acetopiperon vor, dessen Schmelzpunkt zu 87—88° angegeben ist. Piperonylacetylen ist nicht, oder höchstens noch spurenweise vorhanden.

Diese rasche und vollständige Umwandlung erklärt sich aus dem Verhalten des Piperonylacetylens gegen Salzsäure allein, wie folgender Versuch zeigt. 0,5 g Piperonylacetylen wurden in einem Kölbchen mit verdünnter Salzsäure übergossen und $^3/_4$ Stunden am Rückflusskühler gekocht. Beim Abkühlen fällt das Acetopiperon in schönen Krystallen aus, Piperonylacetylen ist nicht mehr nachzuweisen. Dieses wird

also von Salzsäure allein leicht quantitativ in das Acetopiperon übergeführt.

Versuche mit Acetylen.

Einwirkung von Acetylen auf Quecksilberchlorid.

In Anwendung der von H. Biltz und Mumm gegebenen Vorschrift[1]) wurde durch eine Lösung von 25 g Quecksilberchlorid in 1000 cc Wasser 5 Stunden Acetylen geleitet, das mit Natronlauge und Bleiacetat gewaschen war. Die erst milchige Trübung setzt sich bald als körniger Niederschlag zu Boden. Die Substanz wurde filtriert und mit Wasser gewaschen bis im Wasser kein Chlor mehr nachzuweisen war, dann mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute: 22 g. Die Analyse der gewichtskonstanten Substanz ergab:

a) 0,3963 g Substanz: 0,3748 g HgS
b) 0,2505 g „ 0,2341 g HgS
c) 0,7906 g „ 0,7253 g HgS
d) 0,8519 g „ 0,7878 g HgS
e) 1,0526 g „ 0,9744 g HgS

Gefunden: a) 81,49%, b) 80,53%, c) 79,05% e) 79,68%, f) 79,77% Quecksilber.

Biltz und Mumm geben als Mittel von Keisers und ihren Analysen 79,29% Hg an, während K. A. Hofmann 80,08 % Hg findet.

Die Bestimmungen c), d) und e), bei denen zur Oxydation des bei der Zersetzung entstehenden Calomels

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 4419 (1904).

Chlorwasser angewendet wurde, stimmen mit den von den genannten Autoren gefundenen Zahlen überein. a und b sind etwas zu hoch, da das zur Oxydation zugegebene Wasserstoffsuperoxyd nicht völlig zerstört war und der dadurch bei der Fällung entstehende Schwefel sich mit Schwefelkohlenstoff nicht völlig auswaschen liess.

Bequemer und etwas rascher gelangte man zum Ziel, wenn man bei der Darstellung der Substanz das Acetylen aus einem Gasometer in das nach Verdrängung der Luft verschlossene Reaktionsgefäss eintreten liess und dieses unter Acetylendruck schüttelte, wodurch ein etwas rascheres Absitzen des Niederschlages erzielt wurde.

Die Substanz wird mit Schwefelammonium schwarz und gibt mit Natronlauge oder Ammoniak übergossen sofort schwarze Mercurofällung. Kocht man die Substanz mit verdünnter Salzsäure, so löst sich ein Teil unter Acetaldehydentwicklung, es hinterbleibt aber ein unlöslicher Rückstand. Filtriert man, so gibt das Filtrat reine Mercurifällungen, der Rückstand aber reine Mercuroreaktion. Letztere ist offenbar Calomel. Beim Kochen der Substanz mit Schwefelammonium ist neben Acetaldehyd und seinen Umwandlungsprodukten das Auftreten von Acetylen unverkennbar.

Einwirkung von Acetylenquecksilber C_2Hg auf Quecksilberchlorid.

Zur Darstellung von Acetylenquecksilber wurden 33 g Jodkali in 33 cc Wasser gelöst, dazu 25 cc 10%ige Natronlauge und 13 g Quecksilberchlorid gegeben und bis zur vollständigen Lösung geschüttelt. Beim Einleiten von Acetylen scheidet sich ein gelb-

licher, flockiger Körper ab, der filtriert, mit Wasser gewaschen und dann noch sehr gründlich mit Wasser dekantiert wurde. In die Flamme gehalten ist das Salz stark explosiv. Mit Schwefelammonium übergossen, wird das Acetylenquecksilber sofort schwarz und entwickelt stürmisch Acetylen.

Zur weiteren Verwendung wird das Salz wegen seiner explosiven Eigenschaften nicht getrocknet, sondern nach dem Auswaschen und häufigem, sorgfältigem Dekantieren mit Wasser feucht zur Anwendung gebracht.

In eine Lösung von 30 g Quecksilberchlorid in 400 cc Wasser wurde ca. die Hälfte der nach obiger Darstellung bereiteten Substanz eingetragen, sodass auf 1 Mol. C_2Hg sicher ein Überschuss von mindestens 5 Mol. Quecksilberchlorid zur Anwendung kamen. Das gelbliche, explosive Salz verschwindet und es setzt sich sofort ein rein weisser Körper aus der Flüssigkeit ab. Nachdem das Reaktionsgemisch einige Stunden geschüttelt war, wurde filtriert und mit Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen.

Die Substanz gibt starke Halogenreaktion und und enthält wie das Einwirkungsprodukt von Acetylen auf Quecksilberchlorid Mercuri- und Mercurosalz. Mit Salzsäure entwickelt sie Acetaldehyd, mit Schwefelammonium neben Acetaldehyd und dessen Umwandwandlungsprodukten deutlich Acetylen. Nach ihrem Verhalten ist die Substanz also identisch mit dem oben beschriebenen Produkt aus Acetylen und Quecksilberchlorid. Die Analyse bestätigt diese Vermutung. Die Substanz wurde im Vakuum über Chlorcalcium bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und zur Bestimmung des Quecksilbers mit Chlorwasser und Salzsäure zerlegt.

1,0096 g Substanz: 0,9440 g HgS
0,6367 g „ 0,5978 g HgS
Gefunden Hg: 80,57% 80,91%.

Einwirkung von Acetylen auf Quecksilberbromid.

Mit Quecksilberbromid reagiert Acetylen ebenso wie mit dem Chlorid. Eine Lösung von 10 g Quecksilberbromid in 1000 cc Wasser wurde $5^1/_2$ Stunden unter Acetylendruck geschüttelt. Der mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschene Niederschlag zeigt dasselbe Verhalten wie die entsprechende Chlorverbindung. Erwärmt man die Substanz mit Salzsäure, so löst sie sich zum Teil und entwickelt Acetaldehyd. Filtriert man, so gibt das Filtrat mit Natronlauge oder Ammoniak reine Mercurifällungen, während der Rückstand sich als Mecurosalz erweist. Bei der Zersetzung mit Schwefelammonium tritt deutlich Acetylen neben Acetaldehyd und dessen Umwandlungsprodukten auf.

Eine Substanz von ganz gleichem Verhalten lässt sich auch hier gewinnen, wenn man vom Acetylenquecksilber C_2Hg ausgeht und dieses mit überschüssiger Quecksilberbromidlösung in Reaktion bringt. Auch hier lässt sich in dem entstandenen Körper sofort Mercurosalz nachweisen. Mit Salzsäure gekocht gibt er Acetaldehyd, mit Schwefelammonium neben Aldehyd Acetylen.

Einwirkung von Acetylen auf Eisensalze.

Bei den Versuchen, eine Anlagerung des Acetylens und des Äthylens an Eisensalze festzustellen, wurde die von Manchot[1]) angegebene Apparatur benutzt.

[1]) Lieb. Ann. **350**, 370. **372**, 154.

Eine solche Anlagerung konnte jedoch weder in wässriger noch in alkoholischer Lösung festgestellt werden. Die Ferrosalze verhalten sich also gegen Acetylen und Äthylen ganz anders, wie gegen Stickoxyd, welches sie bekanntlich sehr glatt[1]) aufnehmen.

0,2 g Eisenchlorür in 10 cc Wasser zeigten bei Zimmertemperatur in einer reinen Acetylenatmosphäre keine Acetylenabsorption. Auch in 10 cc Alkohol als Lösungsmittel absorbierten 0,2 g Eisenchlorür kein Acetylen.

1 g Eisenchlorür in 10 cc Wasser nahm auch bei 20 stündiger Einwirkung kein Äthylen auf. Ein Versuch mit 1 g Eisenbromür in 20 cc Wasser gelöst, hatte dasselbe negative Resultat. Damit ist die Behauptung Chojnackis, dass Äthylen von Eisenbromür in wässeriger Lösung addiert werde, widerlegt. Auch mit alkoholischen Lösungen wurde keine Addition von Äthylen an Eisenchlorür und Eisenbromür beobachtet.

Versuche über Kachlers „Aethyleneisenchlorür".

Nach den Angaben Kachlers[2]) wurde eine Lösung von 2 g Eisenchlorid in 20 cc Äther im Bombenrohr 5 Stunden auf 140—150° erhitzt. Nach dem Erkalten waren aber nur einige wenige weissgraue Nadeln auskrystallisiert, während der grösste Teil der Eisenchloridlösung unverändert war.

Dagegen wurde eine reichliche Menge dieses schön krystallisierten Produktes erhalten, als im Bombenrohr 1 g Eisenchlorid, 10 cc Äther und 1 g gelber Phosphor gelöst in 3 cc Schwefelkohlenstoff 5 Stunden

[1]) Manchot und Zechentmayer, Lieb. Ann. **350**, 369. Manchot und Huttner, Ann. **372**, 153.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 2, 510 (1869).

auf 100° erhitzt wurden. Die Substanz wurde abgesaugt und rasch mit Schwefelkohlenstoff und dann mit Äther gewaschen. Das Waschen mit Schwefelkohlenstoff ist nötig, da sich die Substanz sonst infolge noch anhängenden Phosphors sehr leicht entzündet.

An der Luft sind die Krystalle sehr unbeständig, die erst glänzenden Nadeln werden bald trübe und zeigen unter dem Mikroskop Auswüchse, Erscheinungen, die auf eine teilweise Verwitterung oder Zersetzung hinweisen. Trotzdem war es möglich, den Körper über Chlorcalcium gewichtskonstant zu erhalten, wobei er im geschlossenen Gefäss gewogen werden musste, da er an der Luft schon während der Wägung bedeutend an Gewicht zunahm. Es wurden 2 Präparate von verschiedenen Darstellungen (I und II) analysiert.

I. 0,6279 g Substanz: 0,0485 g CO_2, 0,1490 g H_2O
0,3898 g „ 0,5956 g Ag Cl, 0,1920 g Fe_2O_3
II. 0,5919 g „ 0,0674 g CO_2, 0,1448 g H_2O
0,2113 g „ 0,0225 g CO_2, 0,0549 g H_2O
0,4089 g „ 0,6220 g Ag Cl, 0,1986 g Fe_2O_3

Für $C_2H_4FeCl_2 + 2\,H_2O$.

Ber. C 12,58 %, H 4,23 %, Fe 29,27 %, Cl 37,16 %
Gef. I. C 2,11 %, H 2,66 %, Fe 34,45 %, Cl 37,80 %
II. C 3,11 %, 2,90 %, H 2,74 %, 2,91 % Fe 33,97 %
Cl 37,63 %.

Ob Kachler den Kohlenstoffgehalt seiner Substanz überhaupt bestimmt hat, ist aus seinen Angaben nicht recht ersichtlich. Die Analyse zeigt, dass der Gehalt an Kohlenstoff nicht annähernd den für die Formel Kachlers berechneten Wert erreicht. Die voneinander ziemlich abweichenden Kohlenstoffwerte verschiedener Präparate weisen auf eine teilweise

Zersetzung hin. Auch die für Eisen gefundenen Werte sind mit der Formel Kachlers nicht zu vereinbaren, während die des Chlors offenbar zufällig den dort geforderten Zahlen ungefähr entsprechen.

Das Eisen ist in der Oxydulform gebunden. Beim trocknen Erhitzen der Substanz entweicht ein mit grüner Flamme brennendes Gas. Um diese Spaltung näher verfolgen zu können, wurde die aus einem Ansatz wie oben gewonnene Substanzmenge in einem Reagenzglas, das mit Zu- und Ableitungsrohr versehen war, unter Durchleiten von Wasserstoff im Wasserbad auf 100° erhitzt. Das entweichende Gas wurde durch eine Waschflasche mit Wasser, und dann durch ein mit fester Kohlensäure in Aceton gekühltes U-rohr geleitet. Im U-rohr kondensierte sich eine Flüssigkeit, die am Geruch leicht als Äther zu erkennen war. Beim Destillieren zeigte sie den richtigen Siedepunkt von 35°. Im Wasser der Waschflasche war mit Silbernitrat Salzsäure nachzuweisen.

Bei einem anderen Versuch wurde die Substanz im Wasserstoffstrom mit freier Flamme erhitzt. Im U-rohr bildet sich ganz wenig eines festen Körpers, der sich beim Herausnehmen aus der Kältemischung sofort verflüssigte.

Die Flüssigkeit enthält, trotzdem die Gase mit Wasser gewaschen waren, noch Chlor, wie die Prüfung am Kupferdraht ergibt. Der Dampf brennt mit grüngesäumter Flamme. Offenbar ist die Flüssigkeit Chloräthyl, zur unbedingt sicheren Feststellung reichte jedoch die Menge nicht aus. Da durch die oben beschriebene Zerlegung der Substanz Äther als Spaltungsprodukt sichergestellt war, und eine Bildung von Chloräthyl aus Chlorwasserstoff und Äther bei dem starken Erhitzen mit freier Flamme weder auf-